

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

11006293

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 5032489 A2 930209 <No. of Patents: 002>

SYNTHESIS OF DIAMOND USING PLASMA (English)

Patent Assignee: NAT INST RES INORGANIC MAT

Author (Inventor): MATSUMOTO SEIICHIRO

IPC: *C30B-029/04; C01B-031/06; C23C-016/26

CA Abstract No: 119(20)214390B

Derwent WPI Acc No: C 93-146211

JAPIO Reference No: 170321C000160

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
✓ JP 5032489	A2	930209	JP 91212776	A	910730	(BASIC)
JP 95042197	B4	950510	JP 91212776	A	910730	

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 91212776 A 910730

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04040789 **Image available**

SYNTHESIS OF DIAMOND USING PLASMA

PUB. NO.: 05-032489 [JP 5032489 A]

PUBLISHED: February 09, 1993 (19930209)

INVENTOR(s): MATSUMOTO SEIICHIRO

APPLICANT(s): NATL INST FOR RES IN INORG MATER [461978] (A Japanese
Government or Municipal Agency), JP (Japan)

APPL. NO.: 03-212776 [JP 91212776]

FILED: July 30, 1991 (19910730)

INTL CLASS: [5] C30B-029/04; C01B-031/06; C23C-016/26

JAPIO CLASS: 13.1 (INORGANIC CHEMISTRY -- Processing Operations); 12.6
(METALS -- Surface Treatment); 13.2 (INORGANIC CHEMISTRY --
Inorganic Compounds)

JAPIO KEYWORD:R004 (PLASMA)

JOURNAL: Section: C, Section No. 1072, Vol. 17, No. 321, Pg. 160, June
18, 1993 (19930618)

ABSTRACT

PURPOSE: To synthesize diamond in a wide area uniformly at a relatively high growth rate by using electric power in an ultra short wave region.

CONSTITUTION: A reaction chamber 1 is evacuated by an exhaust system 8, is charged with a reaction gas through a gas flow rate control valve 6, an exhaust amount control valve 7 is regulated and the reaction chamber 7 has given pressure. Electric power of ultra short wave region (30-3,000MHz) is supplied to parallel flat plate electrodes 2 and 3 and plasma is generated to deposit diamond on a substrate 4.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-32489

(43)公開日 平成 5 年(1993) 2 月 9 日

(51)Int.Cl.⁵

C 3 0 B 29/04

C 0 1 B 31/06

C 2 3 C 16/26

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 7821-4G

A 7003-4G

7325-4K

審査請求 有 請求項の数 3 (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平3-212776

(22)出願日

平成 3 年(1991) 7 月30日

(71)出願人 591030983

科学技術庁無機材質研究所長

茨城県つくば市並木 1 丁目 1 番地

(72)発明者 松本精一郎

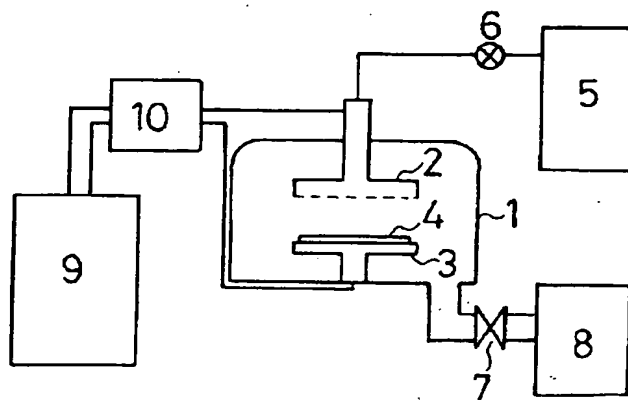
茨城県つくば市上ノ室123- 1

(54)【発明の名称】 プラズマを用いるダイヤモンドの合成法

(57)【要約】

【目的】 大面積に均一に、しかも比較的速い成長速度でダイヤモンド合成ができる方法を提供する。

【構成】 プラズマを用いるプラズマCVD法によりダイヤモンドを合成するに際し、超短波域(30~300 MHz)の電力を用いることを特徴としている。電極は平行平板型電極2、3を用い、基板4上にダイヤモンド膜が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラズマを用いるプラズマCVD法によりダイヤモンドを合成するに際し、超短波域(30~300MHz)の電力を用いることを特徴とするダイヤモンド合成法。

【請求項2】 対向電極型容量性結合放電を用いる請求項1に記載のダイヤモンド合成法。

【請求項3】 平行平板型電極を用いる請求項2に記載のダイヤモンド合成法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高周波プラズマCVD法によるダイヤモンド合成法の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ダイヤモンドを熱力学的な準安定領域で合成する方法として、放電によるプラズマを用いるCVD法は、現在では良く知られた方法となっている。プラズマ発生用電源としては、直流、低周波交流、高周波、マイクロ波が用いられてきたが、このうち、直流、低周波交流、高周波を用いるダイヤモンド合成法は、熱プラズマ及びグロー・アーク遷移状態放電の場合を除いて、ガスの励起が弱く、ダイヤモンドの成長速度が遅く、また合成したダイヤモンド中に黒鉛や非晶質炭素が混入し易いという欠点があった。一方、マイクロ波を用いた場合は、マイクロ波の波長が短いため(2.45GHzで約12cm)、堆積面積が小さく、広い面積の膜が形成できないといった欠点がある。

【0003】マイクロ波法では、この点を改良するためには種々の工夫が必要であり、二方向から電波を入れる方法(M.Kamo et al, Proc.1st Int.Conf.Sci.Tech.New Diamond,Tokyo,1988,p.183)、ホーン型の導波管で電波を広げる方法(K.Ishibori and Y.Ohira, ibid. p.175)などにより、4~5インチの基板への堆積が試みられているが、放電の起こる空間領域を制御することが難しく、また堆積した膜が不均一になり易いという欠点がある。また、堆積できる基板も、現在のところ、5インチが最高となっている。900MHzのマイクロ波を用いれば、堆積面積が増大すると思われるが、この場合は、導波管その他の必要装置が大がかりになる。

【0004】一方、高周波を用いる方法に関しては、13.56MHzまでの周波数しかダイヤモンド合成には適用されていない。この場合、ワークコイルを用いる誘導結合型放電では、比較的速い速度で(高温プラズマの場合はかなり速い速度で)結晶性のダイヤモンドを合成ができるが、大面積の成膜が難しい(例えばS.Matsumoto, J.Mater.Sci.Lett. 4,600(1985), S.Matsumoto et al, Appl.Phys.Lett. 51,737(1987))。

【0005】また、平行平板型電極で高周波(13.56MHz)を用いるダイヤモンド膜合成の試みは、成膜速度が非常に遅いという結果しか得られていない。例えば、P.Wod et al., Proc.1st Int.Conf. New Diamond Sci.Tech, Tokyo(1988),p.167によれば、シリコン上で $0.04\mu\text{m}/\text{h}$ であり、モリブデン上で $0.3\mu\text{m}/\text{h}$ であるが、モリブデンの場合は炭化物の成長速度も加算されている。

【0006】現在、プラズマCVD法でシリコン、酸化物その他多くの物質の成膜を行う場合、平行平板型電極で13.56MHzの高周波を用いた装置が最も多く用いられているが、この理由は、大面積に均一な膜が得やすいこと、基板の設置その他の操作が簡単であること、及び比較的扱い易い周波数の上限近くの周波数であることにあると考えられるが、ダイヤモンド膜合成においても平行平板型の装置を用いることができれば、上記の利点が与えられ、また他の物質との複合膜を作る場合を考えると非常に有用であると考えられる。

【0007】このように、ダイヤモンド膜合成においては、大面積に比較的速く成膜する方法の開発が求められていた。

【0008】本発明は、かかる要請に応えるべくなされたものであって、プラズマCVDによるダイヤモンド合成において大面積に均一に、しかも比較的速い成長速度でダイヤモンド合成ができる方法を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため、本発明者らは、プラズマCVDによるダイヤモンド合成における上記従来法の欠点を解消するべく鋭意研究を重ねた結果、超短波域の電力を放電に用いることにより、大面積に均一に、しかも比較的速い成長速度でダイヤモンド合成が行えることを見出し、ここに本発明を完成したものである。

【0010】すなわち、本発明は、プラズマを用いるプラズマCVD法によりダイヤモンドを合成するに際し、超短波域(30~300MHz)の電力を用いることを特徴とするものである。

【0011】以下に本発明を更に詳細に説明する。

【0012】

【作用】

【0013】本発明においては、有機化合物、酸化炭素類を原料ガスとし、水素ガス、酸素ガス、及び不活性ガスから選ばれた単独ガス又は混合ガスを希釈ガス又は反応ガスとして混合した気体を用いるが、この気体に超短波域の電力を適用することによりプラズマを発生させ、該プラズマ中で、有機化合物、酸化炭素類を分解・蒸発・解離させて得られる気体よりダイヤモンドを析出させるのである。

【0014】超短波を用いることによって大面積に均一

に成膜が行われる理由は、超短波の波長が比較的長い(例えば、100MHzで3m)ためである。ラジオ波に比べて速い速度でダイヤモンドが成膜できる理由は明らかでないが、文献(M.R. Wertheimer and M. Moisan, J. Vac. Sci. Technol. A3(1985)2643)等から考察すると、周波数が高いほど気体の励起に必要な高エネルギーの電子の生成が多く、ダイヤモンド合成に必要な励起種の濃度が増加するためと推定される。したがって、上記30~300MHzのうちでも60~300MHzの周波数の方がより適切である。

【0015】図1は、本発明の方法に用いる装置の一例で、平行平板電極を持つ装置の模式的断面図である。反応室1内には、平行平板電極2、3が配置されており、図示の場合は上部電極2が電力供給側電極で、下部電極3が接地側となっているが、上下を逆にすることもできる。各電極は水冷或いはヒーターによる加熱ができるようになっている。電極材質はステンレス等の金属や黒鉛等が用いられる。基板4は図示の場合は接地側電極上に置かれているが、電力供給側電極上に置くこともできる。ガスは、ガス供給装置5より、基板設置側と反対側の電極を通して流し、排気量調節バルブ7を通じて排気装置8により排気される。電極間の間隔はガス圧力その他の条件に応じて変化できるようになっている。

【0016】この装置の操作手順は以下のとおりである。まず、排気装置8により反応室1を真空にした後、ガス流量調整バルブ6を通じて反応ガスを供給し、排気量調節バルブ7を調節し、所定の圧力とした後(プラズマの点火しにくい時はより低い圧力で)、電極2に超短波電力を供給してプラズマを発生させ、基体上にダイヤモンドを析出させる。

【0017】図1に示した形式の装置のほか、図2及び図3に示すような装置も利用できる。図2は反応室1がガラス製で、放電電極2、3を反応室の外に置いた場合であり、図3は同じくガラス製の反応室1にリング状の電極2、3を取り付けたもので、いずれの装置でも対向電極型容量性結合で放電が行われる。

【0018】平行平板電極により放電は、対向電極型容量性結合放電の一種であるが、放電の均一性、したがって、均一な膜を得るためにはより優れている。図2及び図3の対向電極型容量性結合放電は反応器や被コーティング物の形状への対応の柔軟性において優れている。

【0019】なお、用いるガスの種類は原料ガスとして、有機化合物及び一酸化炭素や二酸化炭素の酸化炭素が用いられる。有機化合物としては、炭化水素の他に、アルコール等の酸素を含む有機化合物、アミン、アミド等の窒素を含む有機化合物、塩化メチル、クロロホルム等のハロゲンを含む有機化合物、チオフェンなどの硫黄を含む有機化合物、ホスフィン等の磷を含む有機化合物等も用いられる。原料ガスに混合する反応ガス或いは希釈ガスとして水素、酸素、ハロゲン、アルゴン、ヘリウ

ム等が単独或いは混合して用いられる。

【0020】反応室のガス圧は、 10^{-3} ~400 Torrを用いることができるが、反応速度の速さ及びプラズマの均一性のコントロールの両面から 10^{-1} ~50 Torrが適当である。

【0021】基板としては、モリブデン、ステンレス等の金属、シリコン等の半導体、アルミナ等のセラミックス、或いはダイヤモンド単結晶等、いずれでも用いることができる。基板温度は350~1200℃の範囲でダイヤモンドが成長する。

【0022】次に本発明の実施例を示す。

【0023】

【実施例1】図1に示した形の装置において、水素270ml/min、メタン30ml/minの混合ガスを流しながら、ガス圧0.1 Torrにて144MHz、出力1.8Kwの超短波を用い、プラズマCVDを行うことによって、3時間後に8インチのシリコン基板上に膜厚約0.5μmのダイヤモンド膜を得た。ダイヤモンドとしての構造はX線回折及びラマン散乱分光により確かめられた。成長中の基板温度は860℃であった。

【0024】

【実施例2】図1に示した形の装置において、基板を電力供給側電極上に置き、水素950ml/min、メタン50ml/minの混合ガスを流しながら、ガス圧2 Torrにて100MHz、出力3Kwの超短波を用い、プラズマCVDを行うことによって、1.5時間後に8インチのシリコン基板上に膜厚約1μmのダイヤモンド膜を得た。成長中の基板温度は900℃であった。

【0025】

【実施例3】図2に示した形の装置において、水素0.95l/min、メタン50ml/minの混合ガスを流しながらガス圧0.5 Torrにて、100MHz、電力2.5Kwの超短波を用い、プラズマCVDを4時間行うことによって、5インチのモリブデン基板上に膜厚約1μmのダイヤモンド膜を得た。成長中の基板温度は850℃であった。

【0026】

【発明の効果】維持用説明したように、本発明によれば、簡単な電極構造で広い面積に均一に、しかも比較的速い速度でダイヤモンドの析出を行うことができるという優れた効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用い得る装置の概略図で、平行平板型の場合を示している。

【図2】本発明に用い得る装置の概略図で、対向型電極を反応室の外側に置いた型の場合を示している。

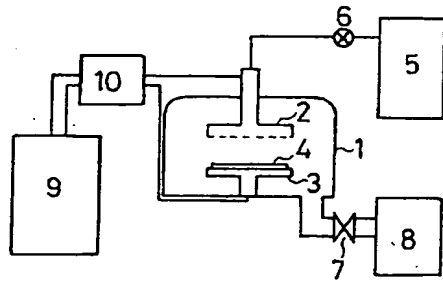
【図3】本発明に用い得る装置の概略図で、リング型の電極を同じく反応室の外側に置いた型の場合を示している。

【符号の説明】

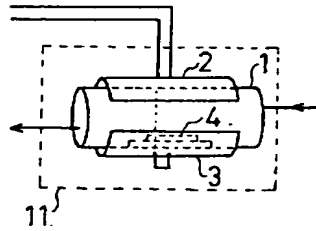
- 1 反応室
- 2 放電用電極
- 3 放電用電極
- 4 基板
- 5 ガス供給装置
- 6 ガス流量調整バルブ

- 7 排気速度調整バルブ
- 8 排気装置
- 9 電源
- 10 整合器
- 11 電波シールド

【図1】



【図2】



【図3】

